



U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
PATENT AND TRADEMARK OFFICE

**CLAIM TO CONVENTION PRIORITY
UNDER 35 U.S.C. § 119**

Docket Number:
10191/3340

Conf. Number:
9163

Application Number
10/645,745

Filing Date
August 20, 2003

Examiner
To be assigned

Art Unit
To be assigned

Invention Title
CERAMIC LAYER SYSTEM

Inventor(s)
Hans-Joerg RENZ

Address to:
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 on

Date: May 27, 2004

Signature: Chandra Seenan

A claim to the Convention Priority Date pursuant to 35 U.S.C. § 119 of Application No. 102 38 938.1 filed in the German Patent Office on August 24, 2002, is hereby made. To complete the claim to the Convention Priority Date, certified copy of the priority application is attached.

Dated: 5/27/04

By: [Signature]

Richard L. Mayer (Reg. No. 22,490)

KENYON & KENYON
One Broadway
New York, N.Y. 10004
(212) 425-7200 (telephone)
(212) 425-5288 (facsimile)

CUSTOMER NO. 26646
PATENT TRADEMARK OFFICE

© Kenyon & Kenyon 2003



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 38 938.1

Anmeldetag: 24. August 2002

Anmelder/Inhaber: ROBERT BOSCH GMBH,
Stuttgart/DE

Bezeichnung: Keramisches Schichtsystem

IPC: C 04 B, B 32 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 24. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Ebert', is written over the printed name.

Ebert

20.08.02 Pg

5

ROBERT BOSCH GMBH, 70442 Stuttgart

10 Keramisches Schichtsystem

Stand der Technik

15

Die Erfindung geht aus von einem Verfahren zur Herstellung eines keramischen Schichtsystems nach dem Oberbegriff des unabhängigen Anspruchs.

20

Ein derartiges Verfahren ist beispielsweise aus der DE 41 00 108 C1 bekannt. Zur Herstellung eines keramischen Schichtsystems wird auf eine ungesinterte keramische Trägerfolie (Grünfolie) aus mit Yttriumoxid stabilisiertem Zirkonoxid Elektroden und Zuleitungen aus einer Platin-Siebdruckpaste oder einer Cermet-Siebdruckpaste mit 60 Volumenprozent Platin und 40 Volumenprozent Zirkonoxid durch Siebdruck aufgedruckt. Anschließend kann durch Siebdruck eine Abdeckschicht aus Zirkonoxid aufgebracht werden. Es ist weiterhin bekannt, die auf die keramische Trägerfolie aufzubringenden Funktionsschichten mit einem organischen Lösungsmittel, beispielsweise mit Butylcarbitol oder 2-Ethyl-1-Hexanol, zu versetzen, um die Bearbeitbarkeit der Funktionsschichten zu verbessern.

25

30

Hierbei ist nachteilig, dass das Lösungsmittel aus den aufgedruckten Funktionsschichten in den keramischen Träger eindringt. Das Lösungsmittel reagiert beispielsweise mit im keramischen Träger enthaltenen organischen Verbindungen, wodurch der keramische Träger während der Trocknung der aufgedruckten Funktionsschichten schrumpft oder sich sogar auflöst. Durch die Schrumpfung kann es zu einer Verwölbung des keramischen Trägers kommen. Wird der keramische Träger mit weiteren, gegebenenfalls ebenfalls mit Funktionsschichten bedruckten keramischen Trägern zusammenlaminiert, so kommt es

zu falschen Positionierungen der keramischen Träger zueinander, wenn die keramischen Träger unterschiedlich stark geschrumpft sind.

Vorteile der Erfindung

5

Das erfindungsgemäße Verfahren mit den kennzeichnenden Merkmalen des unabhängigen Anspruchs hat demgegenüber den Vorteil, dass die Sperrschicht ein Eindringen des Lösungsmittel in den keramischen Träger zumindest weitgehend verhindert. Dadurch wird die Schrumpfung des keramischen Trägers deutlich vermindert, so dass die Nachteile des Standes der Technik vermieden werden.

10

Durch die in den abhängigen Ansprüchen aufgeführten Maßnahmen sind vorteilhafte Weiterbildungen des im unabhängigen Anspruch genannten Verfahrens möglich.

15

Vorteilhaft enthält die Sperrschicht Polyvinylalkohol und Wasser. Falls für den Auftrag der Sperrschicht erforderlich, kann der Sperrschicht ein Entschäumer zugesetzt werden. Die Sperrschicht wird nach dem Aufbringen auf den keramischen Träger einem Trocknungsprozess unterworfen, bei dem sich der Wasseranteil der Sperrschicht verflüchtigt. Danach wird die Funktionsschicht auf die Sperrschicht aufgebracht. Anstelle des Polyvinylalkohols hat sich auch ein Zwei-Komponenten-Lack als geeignet erwiesen.

20

Das keramische Schichtsystem wird einer Wärmebehandlung unterzogen, während der in einer ersten Phase das keramische Schichtsystem zunächst auf eine Temperatur unterhalb der Sintertemperatur des keramischen Trägers erwärmt wird. Während der ersten Phase verdampft die Sperrschicht. Das in der Funktionsschicht enthaltene Lösungsmittel verflüchtigt sich spätestens während der ersten Phase der Wärmebehandlung, und zwar bevor die Sperrschicht vollständig verdampft ist.

25

30

Danach wird das keramische Schichtsystem in einer zweiten Phase der Wärmebehandlung auf eine höhere Temperatur erwärmt, bei der der keramische Träger und die Funktionsschicht versintern. Somit ist sichergestellt, dass vor dem Sintern das Eindringen des Lösungsmittels in den keramischen Träger verhindert wird, während des Sinterns aber die Funktionsschicht mit dem keramischen Träger versintern kann, so dass sich die Funktionsschicht zuverlässig mit dem keramischen Träger verbindet. Hierzu hat

sich eine Dicke der getrockneten Sperrschicht von 10 bis 20 μm als besonders geeignet erwiesen.

Die Funktionsschicht ist beispielsweise eine Elektrode oder deren Zuleitung, ein Heizer, eine Isolationsschicht, eine Porenbildner enthaltende Schicht, die nach dem Sintern einen Hohlraum oder ein poröses Material zurücklässt, oder eine Schutzschicht. Die Funktionsschicht und die Sperrschicht werden vorteilhaft im Siebdruckverfahren aufgebracht.

10 Zeichnung

Zwei Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in der Zeichnung dargestellt und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert.

15 Figur 1 und Figur 2 zeigen ein erstes und ein zweites durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestelltes Schichtsystem vor dem Sinterprozess.

Beschreibung der Ausführungsbeispiele

20 Figur 1 zeigt ein keramisches Schichtsystem 10 vor einem Sinterprozess, das einen keramischen Träger 21 sowie eine Funktionsschicht 23 umfasst, zwischen denen eine Sperrschicht 22 angeordnet ist. Die Funktionsschicht 23 enthält einen in eine poröse Heizerisolation 31 eingebetteten, mäanderförmigen Heizer 32, sowie einen Dichtrahmen 33, durch den die Heizerisolation 31 seitlich abgedichtet ist.

25
30 Figur 2 zeigt ein ähnliches aufgebautes Schichtsystem, bei dem einander entsprechende Elemente mit den gleichen Bezugszeichen wie in Figur 1 bezeichnet wurden. Das keramische Schichtsystem 10 unterscheidet sich von dem in Figur 1 dargestellten Schichtsystem im Aufbau der Funktionsschicht 23, die eine auf die Sperrschicht 22 aufgebrachte Elektrode 36 umfasst, die von einer porösen Schutzschicht 37 überzogen ist.

Das keramische Schichtsystem 10 gemäß Figur 1 oder Figur 2 wird hergestellt, indem in einem ersten Schritt die Sperrschicht 22 auf den keramischen Träger 21 aufgebracht wird. Die Sperrschicht 22 enthält beim Auftragen auf den keramischen Träger 21
35 Polyvinylalkohol mit einem Anteil von 50 Volumenprozent und Wasser mit einem Anteil

von 50 bis 60 Volumenprozent (beispielsweise Mowiol der Firma Clariant). In einer alternativen Ausführungsform der Erfindung ist der Sperrschicht 22 zusätzlich ein Entschäumer zugesetzt.

5 Als Alternative zu Polyvinylalkohol kann die Sperrschicht einen Zwei-Komponenten-Lack enthalten.

10 In einem zweiten Schritt wird die Sperrschicht 22 einem Trocknungsprozess unterworfen, bei dem sich der Wasseranteil der Sperrschicht 22 verflüchtigt. Die getrocknete Sperrschicht 22 hat eine Dicke von 15 µm. Nach dem Trocknungsprozess ist die Sperrschicht für Lösungsmittel undurchdringlich.

15 In einem dritten Schritt wird die Funktionsschicht 23 (oder mehrere Funktionsschichten) auf den mit der getrockneten Sperrschicht 22 überzogenen keramischen Träger 21 durch Siebdruck aufgebracht. Die verschiedenen Elemente 31, 32, 33, 37 der Funktionsschicht 23 werden in pastöser Form in einem oder mehreren Siebdruckschritten aufgebracht. Die Pasten für die poröse Heizerisolation 31 enthält Aluminiumoxid, der Dichtrahmen 33 mit Yttriumoxid stabilisiertes Zirkonoxid, der Heizer 32 sowie die Elektrode 36 ein Cermet mit Platin und Zirkonoxid und die poröse Schutzschicht 27 eine Keramik. Um die Pasten
20 in der für den Siebdruck erforderlichen Konsistenz bereitzustellen, enthalten die die Elemente 31, 32, 33, 36, 37 der Funktionsschicht 23 bildenden Pasten verschiedene Zusätze, wie zum Beispiel Binder, Weichmacher, gegebenenfalls Porenbildner und als Lösungsmittel Butylcarbitol oder 2-Ethyl-1-Hexanol. Diese Zusätze verflüchtigen sich teilweise bei Raumtemperatur, spätestens aber bei der nachfolgenden Wärmebehandlung.

25 Bei einem nicht näher dargestellten Ausführungsbeispiel der Erfindung wird der Verbund aus keramischem Träger, Sperrschicht und Funktionsschicht mit einem (oder mehreren) weiteren ähnlich aufgebauten Verbund zusammenlaminiert. So wird beispielsweise das keramische Schichtsystem 10 des in Figur 1 dargestellten ersten Ausführungsbeispiels
30 mit einem weiteren keramischen Träger zusammenlaminiert, so dass die Funktionsschicht 23 nach dem Sintern zwischen zwei keramischen Trägern angeordnet ist. Zwischen dem weiteren keramischen Träger und der Funktionsschicht 23 ist eine weitere Sperrschicht vorgesehen.

In einem vierten Schritt wird das so entstandene keramische Schichtsystem 10 einer Wärmebehandlung unterworfen. Hierzu wird das Schichtsystem zunächst über 2 Stunden kontinuierlich von Raumtemperatur auf eine Temperatur von 200 Grad Celsius erwärmt, wodurch die Sperrschicht 22 verdampft. Durch die langsame Erwärmung des Schichtsystems ist sichergestellt, dass sich das Lösungsmittel zumindest weitgehend verflüchtigt hat, bevor die Sperrschicht vollständig verdampft ist. Danach wird das keramische Schichtsystem 10 auf eine Temperatur von 1250 Grad Celsius erwärmt, so dass die Funktionsschicht 23 mit dem keramischen Träger 21 versintert.

Die vorliegende Erfindung lässt sich auf alle Funktionsschichten übertragen, die ein mit einem Lösungsmittel versetztes Element enthalten. Dabei ist unter einem Lösungsmittel allgemein eine Substanz zu verstehen, die bei Temperaturen deutlich unterhalb der Sintertemperatur mit Bestandteilen des keramischen Trägers reagieren kann.

20.08.02 Pg

5 ROBERT BOSCH GMBH, 70442 Stuttgart

Ansprüche

- 10 1. Verfahren zur Herstellung eines Schichtsystems (10), insbesondere für ein
Sensorelement für die Bestimmung einer physikalischen Größe eines Messgases,
vorzugsweise für die Bestimmung der Konzentration einer Gaskomponente oder der
Temperatur in einem Abgas eines Verbrennungsmotors, wobei das Schichtsystem
15 (10) einen keramischen Träger (21) sowie mindestens eine Funktionsschicht (23)
umfasst und der Funktionsschicht (23) ein Lösungsmittel zugesetzt wird, dadurch
gekennzeichnet, dass auf den keramischen Träger (21) eine Sperrschicht (22) und auf
die Sperrschicht (22) die Funktionsschicht (23) aufgebracht wird und dass durch die
Sperrschicht (22) das Eindringen des Lösungsmittels aus der Funktionsschicht (23) in
den keramischen Träger (21) verhindert wird.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Sperrschicht (22) nach
dem Aufbringen auf den keramischen Träger (21) einem Trocknungsprozess
unterworfen wird und dass danach die Funktionsschicht (23) auf die Sperrschicht (22)
aufgebracht wird.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Sperrschicht
(22) Polyvinylalkohol und/oder einen Zwei-Komponenten-Lack enthält.
- 30 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
die Sperrschicht (22) bei Auftragen auf den keramischen Träger (21) im wesentlichen
Polyvinylalkohol mit einem Anteil von 30 bis 50 Gewichtsprozent, insbesondere 40
Gewichtsprozent, und Wasser mit einem Anteil von 50 bis 70 Gewichtsprozent,
insbesondere 60 Gewichtsprozent, enthält, und dass das Wasser während eines dem
Auftragen nachfolgenden Trocknungsprozesses verdampft.
- 35

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Sperrschicht (22) zusätzlich ein Entschäumer zugesetzt ist.
- 5 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Sperrschicht (22) nach einem Trocknungsprozess eine Dicke von 10 bis 20 μm aufweist.
- 10 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Sperrschicht (22) nach Aufbringen der Funktionsschicht (23) durch Erwärmung verdampft oder sich auf andere Weise auflöst.
- 15 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das keramische Schichtsystem (10) einer Wärmebehandlung unterworfen wird, bei der in einer ersten Phase das keramische Schichtsystem (10) auf eine Temperatur unterhalb der Sintertemperatur des keramischen Trägers (21) erwärmt wird, wobei die Sperrschicht (22) verdampft oder sich auf andere Weise auflöst, und bei der in einer zweiten Phase das keramische Schichtsystem (10) auf eine Temperatur erwärmt wird, bei der der keramische Träger (21) und die Funktionsschicht (23) versintern.
- 20 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das keramische Schichtsystem (10) in der ersten Phase in einem Zeitraum von 2 Stunden von 20 Grad Celsius auf 200 Grad Celsius erwärmt wird und in der zweiten Phase von 200 Grad Celsius auf über 1200 Grad Celsius erwärmt und für 3 bis 8 Stunden auf einer Temperatur von über 1200 Grad Celsius gehalten wird.
- 25 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Sperrschicht (22) und die Funktionsschicht (23) durch ein Siebdruckverfahren, durch Tauchen, durch Sprühen oder mittels eines Lackierwerks mit Druckwalzen auf den keramischen Träger (21) aufgebracht werden.
- 30 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Funktionsschicht (23) beziehungsweise die Funktionsschichten eine elektronenleitende Schicht, insbesondere eine Elektrode (36) und/oder ein Heizer (32) und/oder eine Widerstandsleiterbahn und/oder eine Zuleitung, und/oder eine Isolationsschicht (31) und/oder eine Sauerstoffionen leitende Schicht (33) und/oder
- 35

eine poröse Schutzschicht (37) und/oder eine nach dem Sintern einen Hohlraum oder ein poröses Material zurücklassende Schicht umfasst.

- 5 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Funktionsschicht (23) als Lösungsmittel Butylcarbitol und/oder 2-Ethyl-1-Hexanol enthält.

20.08.02 Pg

5

ROBERT BOSCH GMBH, 70442 Stuttgart

10 Keramisches Schichtsystem



Zusammenfassung

15

Es wird ein Verfahren zur Herstellung eines Schichtsystems (10), insbesondere für ein Sensorelement für die Bestimmung einer physikalischen Größe eines Messgases, vorzugsweise für die Bestimmung der Konzentration einer Gaskomponente oder der Temperatur in einem Abgas eines Verbrennungsmotors, vorgeschlagen. Das Schichtsystem (10) umfasst einen keramischen Träger (21) sowie mindestens eine Funktionsschicht (23), der ein Lösungsmittel zugesetzt wird. Auf den keramischen Träger (21) wird eine Sperrschicht (22) und auf die Sperrschicht (22) die Funktionsschicht (23) aufgebracht. Durch die Sperrschicht (22) wird das Eindringen des Lösungsmittels aus der Funktionsschicht (23) in den keramischen Träger (21) verhindert.

20



(Fig. 1)

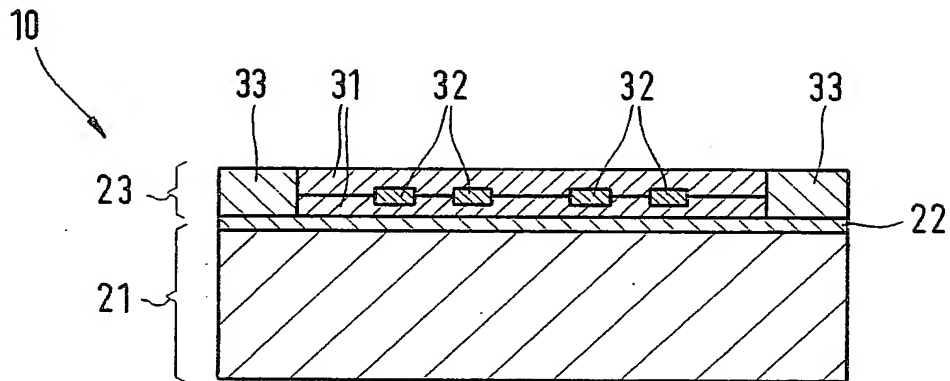


Fig.1

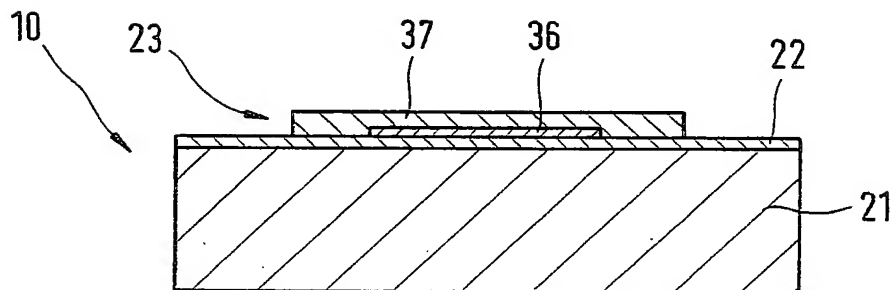


Fig.2